

Patent [19]

[11] Patent Number: 06041364

[45] Date of Patent: Feb. 15, 1994

[54] CYCLIC OLEFINIC COPOLYMER COMPOSITION

[30] Foreign Application Priority Data
JP May. 26, 1992 04133822

[21] Appl. No.: 05014296 JP05014296 JP

[22] Filed: Jan. 29, 1993

[51] Int. Cl.⁵ C08L02302 ; C08L02318; C08L04500

[57] ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the cyclic olefinic copolymer composition having improved shock resistance and excellent transparency by using a specific hydrocarbon elastomer and a specific cyclic olefinic polymer composition.

CONSTITUTION: The composition is obtained by effecting copolymerization of (A) (i) an -olefin of 2 or more carbon atoms and (ii) a cyclic olefin of formula I (n is 0, 1; m is 0 or a positive integer; g is 0, or 1; each of R¹ to R¹⁸, R^a, R^b is H, halogen, where R¹⁵ to R¹⁸ may link to each other to form a mono- or polycyclic ring), formula II (p, g are 0, 1 or more; m, n are 0 to 2; each of R¹ to R¹⁹ is H, halogen) in the presence of (A) a hydrocarbon elastomer which has an intrinsic viscosity (η_{sp}/c) of 0.05 to 10dl/g, which is measured in decalin at 135°C, a glass transition point (T_g) of lower than 10°C, and polymerizable double bonds of 3 to 30 iodine value (in g iodine/100g polymer) where the amount of component A is adjusted to 1 to 50wt.% based on the total weight.

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-41364

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 23/02 | L C D | 7107-4 J | | |
| 23/18 | L C Z | 7107-4 J | | |
| 45/00 | L K B | 7921-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 49 頁)

(21) 出願番号 特願平5-14296

(22) 出願日 平成5年(1993)1月29日

(31) 優先権主張番号 特願平4-133822

(32) 優先日 平4(1992)5月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 辻 洋一郎

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 阿 部 吉 晴

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 相 根 敏 裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体組成物

(57) 【要約】 (修正有)

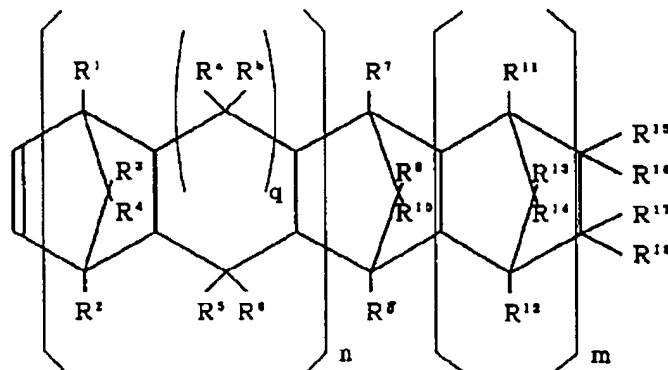
【構成】 デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05~10dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃未満であり、重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が3~30(g-ヨウ素/100g-重合体)である α -オレフィン・ジエン系、 α -オレフィン・環状オレフィン・ジエン系などの共重合体の炭化水素系エラストマー成分[A]と、該エラストマー成分[A]の存在下に(a)炭素数2以上の α -オレフィンと、(b)特定の環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分[B]と、からなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]であって、この共重合体組成物[C]中に成分[A]が、1~50重量%の量で存在していることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物。

【効果】 耐衝撃性が改善されるとともに透明性にも優れている。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05～1.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃未満であり、重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が3～30(g-ヨウ素/100g-重合体)である炭化水素系エラストマー成分[A]と、
該エラストマー成分[A]の存在下に(a)炭素数2以上の α -オレフィンと、(b)下記一般式[I]または*

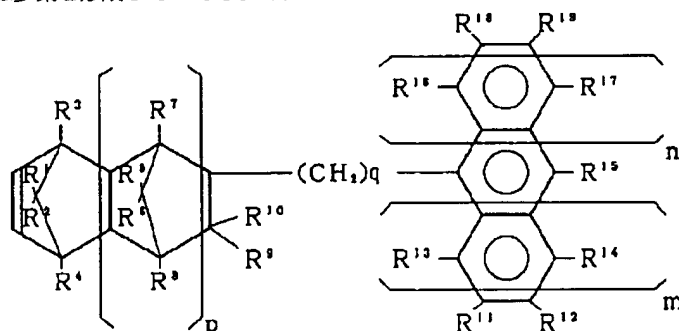


… [I]

(式[I]中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、R¹～R¹⁸ならびにR⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R¹⁵～R¹⁸は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ※

※該単環または多環が二重結合を有していてもよく、またR¹⁵とR¹⁶とで、またはR¹⁷とR¹⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)；

【化2】



… [II]

(式[II]中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、R¹～R¹⁹はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁹(またはR¹⁰)が結合している炭素原子と、R¹³またはR¹¹が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、n=m=0のときR¹⁵とR¹²またはR¹⁵とR¹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【請求項2】(イ)炭素数2以上の α -オレフィンと、
(ロ)上記一般式[I]または[II]で表される環状オ

* [II]で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分[B]と、
からなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]であって、
この共重合体組成物[C]中に成分[A]が、1～50重量%の量で存在していることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物；

【化1】

レフィンと、(ハ)炭素数が5～20の範囲にある非共役ジエンとを共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～5.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃未満であり、重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2～30(g-ヨウ素/100g-重合体)である環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]と、該エラストマー成分[A-1]の存在下に(a)炭素数2以上の α -オレフィンと、(b)上記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体

成分と、

からなる環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕であって、

この共重合体組成物〔C〕中に成分〔A-1〕が、8～40重量%の量で存在し、この共重合体組成物〔C〕から形成された2mm厚シートの光線透過率(780nmで測定)が65%以上であることを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状オレフィン系共重合体組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、耐熱性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】エチレンとテトラシクロドセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体は透明性に優れ、しかも耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性のバランスのとれた合成樹脂であり、かつ光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野において優れた性能を発揮することが知られている。(例えば特開昭60-168, 708号公報、特開昭61-98, 780号公報、特開昭61-115, 912号公報、特開昭61-115, 916号公報、特開昭61-120, 816号公報、特開昭62-252, 407号公報)これら環状オレフィン系ランダム共重合体は、特に耐熱性、剛性に優れた樹脂であるが、さらに耐衝撃性の向上が求められている。

【0003】ところで本願出願人は、特願平2-52, 971号明細書において、エチレンとテトラシクロドセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体と、軟質重合体(ゴム)とからなる樹脂組成物を提案している。

【0004】このような樹脂組成物は、環状オレフィン系ランダム共重合体よりも耐衝撃性に優れているが、その衝撃強度は必ずしも充分ではなく、この理由は、次のようであると考えられる。すなわち上記の樹脂組成物は、一般に環状オレフィン系ランダム共重合体と軟質重合体とを、ブラベンダーあるいは押出機などを用いて溶融ブレンドすることによって調製されるが、環状オレフ

イン系ランダム共重合体と軟質重合体との相溶性が必ずしも充分ではなく、このため得られる樹脂組成物の衝撃強度が必ずしも充分ではないと考えられる。

【0005】本発明者らは、上記のような従来技術における問題点を解決すべく鋭意検討したところ、重合可能な二重結合を有する炭化水素系エラストマーの存在下に、エチレンなどの炭素数2以上の α -オレフィンと、環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体組成物は、優れた耐衝撃性を有しており、特に炭化水素系エラストマーが重合可能な二重結合を有する環状オレフィン系エラストマーである場合には、耐衝撃性に優れているとともに透明性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、環状オレフィン系ランダム共重合体が有する優れた特性を有し、かつ耐衝撃性が改善された環状オレフィン系共重合体組成物を提供することを目的としている。

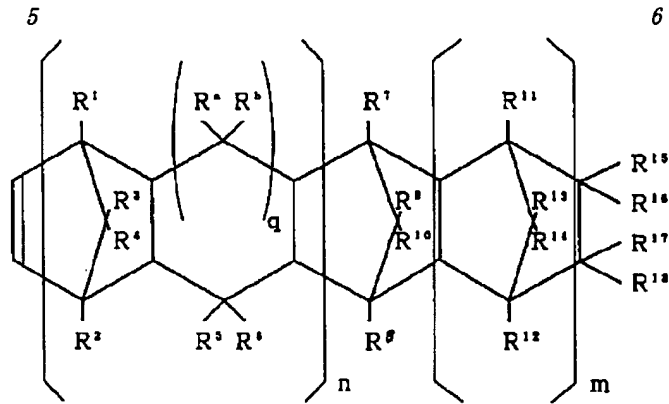
【0007】また本発明は、環状オレフィン系ランダム共重合体が有する優れた特性を有し、かつ耐衝撃性が改善されるとともに透明性にも優れた環状オレフィン系共重合体組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05～1.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が10℃未満であり、重合可能な二重結合を有し、ヨウ素価が3～30(g-ヨウ素/100g-重合体)である炭化水素系エラストマー成分〔A〕と、該エラストマー成分〔A〕の存在下に(a)炭素数2以上の α -オレフィンと、(b)下記一般式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分〔B〕と、からなる環状オレフィン系共重合体組成物〔C〕であって、この共重合体組成物〔C〕中に成分〔A〕が、1～50重量%の量で存在していることを特徴としている。

【0009】

【化3】



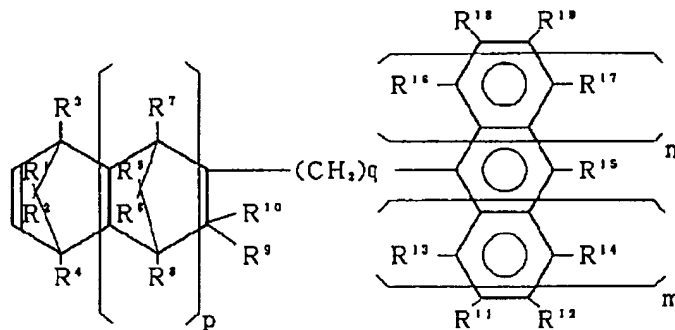
... [I]

【0010】(式 [I] 中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 q は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していて*

*もよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。) ;

【0011】

【化4】



... [II]

【0012】(式 [II] 中、 p および q は0または1以上の整数であり、 m および n は0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 R^9 (または R^{10}) が結合している炭素原子と、 R^{13} または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また、 $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)

【0013】好ましい態様において、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、(a) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(b) 上記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンと、(c) 炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエンとを共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0 dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度 (T_g) が10℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2~30 (g-ヨウ素/100g-重合体) である環状オレフ

30 イン系エラストマー成分 [A-1] と、該エラストマー成分 [A] の存在下に (a) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(b) 上記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分 [B] と、からなる環状オレフィン系共重合体組成物 [C] であって、この共重合体組成物 [C] 中に成分 [A-1] が、8~40重量%の量で存在し、この共重合体組成物 [C] から形成された2mm厚シートの光線透過率 (780nmで測定) が65%以上であることを特徴としている。

40 【0014】上記のような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、耐衝撃性に優れており、特に上記の好ましい態様においては、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物は、透明性および耐衝撃性に優れている。

【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物について具体的に説明する。

【0016】以下本明細書において、重合可能な二重結合を有する炭化水素系エラストマー成分 [A] の存在下に炭素数2以上の α -オレフィン (a) と環状オレフィ

7

ン(b)とを共重合させて得られる共重合体を環状オレフィン系共重合体[B]と表現する。したがって本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、炭化水素系エラストマー成分[A]と、環状オレフィン系共重合体成分[B]とからなっている。

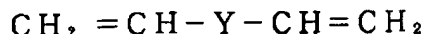
【0017】まず本発明の重合可能な二重結合を含有する炭化水素系エラストマーについて説明する。

炭化水素系エラストマー成分[A]

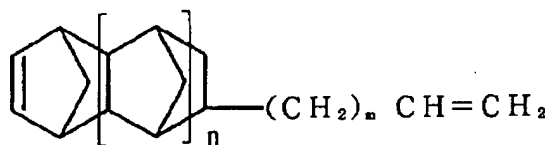
本発明で用いられる炭化水素系エラストマー成分[A]は、エラストマー中に重合可能な二重結合を有するエラストマーであって、具体的には、

- (i) α-オレフィン・ジエン系共重合体
- (ii) α-オレフィン・環状オレフィン・ジエン系共重合体
- (iii) プタジエン系重合体を挙げることができる。

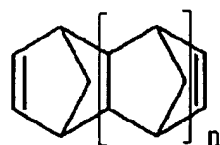
【0018】本発明では、炭化水素系エラストマーとし*



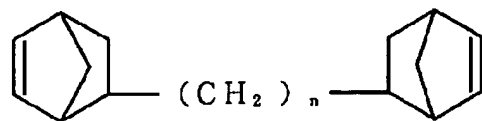
(Yは炭素数1から16のアルキレン基)



(nは0、1、または2 ; mは0~11の整数)



(nは0、1または2)



(nは0から6の整数)

【0022】上記式 [III] で表される非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、1,19-エイコジエンな

*て、特にα-オレフィン・環状オレフィン・ジエン系共重合体(ii)特に後に詳述する[A-1]を用いると、透明性および耐衝撃性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物が得られるため好ましい。

【0019】上記のようなα-オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数2~20のα-オレフィンを挙げるができる。これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましい。

【0020】またジエンとしては、下記式(III)~[I]で示されるような炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエン(c)を用いることが好ましい。

【0021】

【化5】

[III]

[IV]

[V]

[VI]

どを例示することができる。

【0023】上記式 [IV] で表されるジエンとしては、

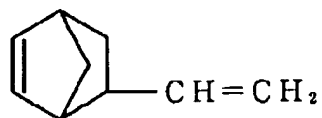
【0024】

【化6】

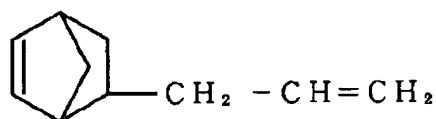
9

10

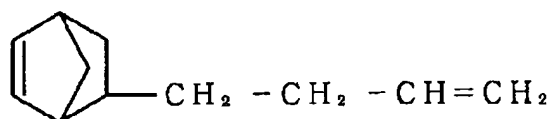
5-ビニル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;
 (=5-ビニル-2- ノルボルネン)



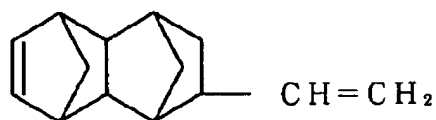
5-アリル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



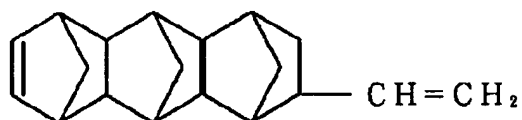
5-(3-ブテニル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



8-ビニル- テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3- ドデセン ;



11- ビニル- ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,1}.0^{9,14}]-4-
 ヘプタデセン ;



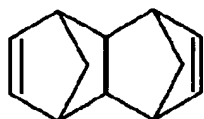
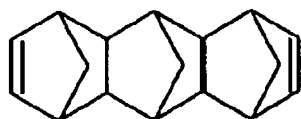
【0025】などを例示することができる。上記式
 [V] で表される非共役ジエンとしては、

【0026】
 【化7】

11

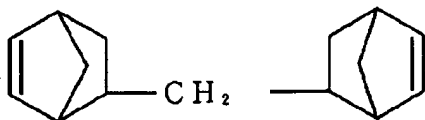
12

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン;

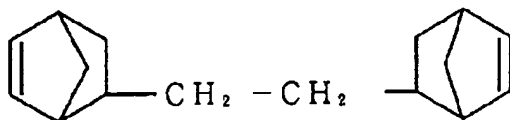
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン;ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4,11-ヘプタデカジエン;

【0027】などを例示することができる。上記式[V * 【0028】
I] で表される非共役ジエンとしては、 * 【化8】

1,1-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン;

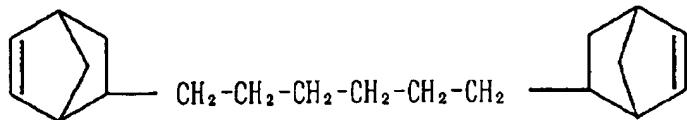


1,2-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン;



および

1,6-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)ヘキサン;



【0029】などを例示することができる。なお上記の非共役ジエン(c)において、炭素・炭素二重結合を形成している炭素以外の炭素に結合している水素原子は炭化水素基で置換されていてもよい。

【0030】上記のような式【III】から【VI】で表される非共役ジエン(c)の中で、特に1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、5-ビニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-ビニルーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-

ドデカジエンが好ましく用いられる。このような非共役ジエン(c)を用いると、特に透明性、耐衝撃性ともに優れた環状オレフィン系共重合体組成物が得られる。

【0031】また環状オレフィンとして、具体的には後述するような一般式【I】または【II】で表される環状オレフィンが用いられる。上記のような重合可能な二重結合を有する炭化水素系エラストマーをジエン別に具体的に例示する。

【0032】1,5-ヘキサジエン系共重合体の具体的な例としては、エチレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、プロ

14

10

20

30

40

15

ン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクテン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-デセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ドデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-テトラデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキサデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-オクタデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・1-エイコセン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・5-ビニルノルボルネン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・5-ビニルノルボルネン共重合体などを挙げることができる。

【0036】また本発明で好ましく用いられる (a) 炭素数2以上の α -オレフィンと、(b) 上記一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィンと、(c) 炭素数が5~20の範囲にある非共役ジエンと共重合してなる、環状オレフィン系エラストマー [A-1] としては、具体的には、下記のようなものが挙げられる。

【0037】式 [III] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] としては、エチレン・ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,5-ヘキサジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,7-オクタジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,9-デカジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロ

16

フルオレン・1,9-デカジエン、エチレン・テトラシクロドデセン・1,9-デカジエン共重合体などを挙げることができる。

【0038】また式 [IV] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] としては、エチレン・ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、エチレン・テトラシクロドデセン・5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン共重合体などを挙げることができる。

【0039】また式 [V] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系ランダム共重合体成分 [A-1] としては、エチレン・ノルボルネン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン共重合体、エチレン・ノルボルネン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,8-ドデカジエン共重合体などを挙げることができる。

【0040】また式 [VI] で示される非共役ジエンから誘導される単位を有する環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] としては、エチレン・ノルボルネン・1,1-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体、エチレン・5-メチル-2-ノルボルネン・1,1-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体、エチレン・5-エチル-2-ノルボルネン・1,1-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体、エチレン・5-フェニル-2-ノルボルネン・1,1-ビス(5-ビシクロ

17

[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体、エチレン・1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン・ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体、エチレン・テトラシクロドデセン・1,1-ビス(5-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン共重合体などを挙げることができる。

【0041】これら炭化水素系エラストマー成分[A]の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.05~10dl/g、好ましくは0.5~5dl/g、さらに好ましくは0.7~4dl/gである。

【0042】特に環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]の極限粘度 $[\eta]$ は0.5~5dl/g、好ましくは0.7~4dl/gである。炭化水素系エラストマー成分[A]および環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]のガラス転移温度(Tg)は、通常10℃未満、好ましくは0℃未満である。

【0043】また炭化水素系エラストマー成分[A]のヨウ素価は、通常3~30(g-ヨウ素/100g-重合体)、好ましくは5~25(g-ヨウ素/100g-重合体)であり、また環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]のヨウ素価は、通常2~30(g-ヨウ素/100g-重合体)、好ましくは5~25(g-ヨウ素/100g-重合体)である。

【0044】また、炭化水素系エラストマー成分[A]が α -オレフィン・環状オレフィン・ジエン系共重合体からなる環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]である場合には、この共重合体の中に、環状オレフィン単位が通常3モル%以上、好ましくは5モル%以上の量で含まれていると、透明性、耐衝撃性ともに優れた環状オレフィン系共重合体組成物が得られる。

【0045】環状オレフィン系共重合体成分(B)
本発明の環状オレフィン系共重合体成分(B)について説明する。本発明に係る環状オレフィン系共重合体成分(B)は、重合可能な二重結合を含有する上記炭化水素系エラストマー成分[A]の存在下で、炭素数2以上の*

18

* α -オレフィン(a)と、環状オレフィン(b)とを、共重合させて得られる。

【0046】特に、炭化水素系オレフィン系エラストマー成分[A]が、(イ)炭素数2以上の α -オレフィンと、(ロ)上記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンと、(ハ)炭素数が5~20の範囲にある上記非共役ジエンとを共重合してなり、得られる共重合体中には、環状オレフィン単位が3モル%以上の量で含まれており、デカリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0dl/gの範囲にあり、ガラス転移温度(Tg)が10℃未満であり、重合可能な炭素・炭素二重結合を有し、ヨウ素価が2~30(g-ヨウ素/100g-重合体)である環状オレフィン系エラストマー[A-1]であると、環状オレフィン系エラストマー[A]と環状オレフィン系共重合体[B]とからなる環状オレフィン系共重合体組成物は、透明性および耐衝撃性に優れている。

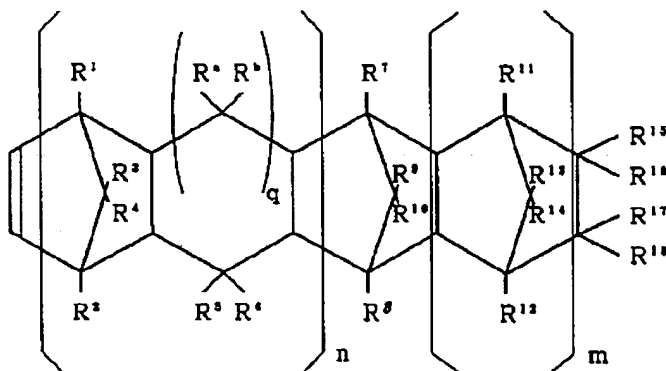
【0047】環状オレフィン系共重合体成分[B]を形成する際に用いる炭素数2以上の α -オレフィン(a)としては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。

【0048】これらのうち、エチレンまたはプロピレンが好ましい。また本発明では、これらの α -オレフィンは単独であるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0049】また環状オレフィン(b)としては、下記式[I]または[II]で示される環状オレフィンが用いられる。

【0050】

【化9】



... [I]

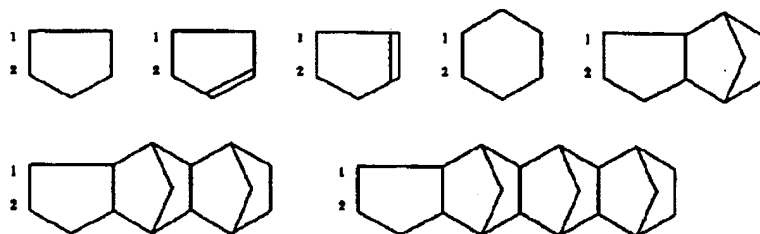
【0051】式[I]中、nは0または1であり、mは500または正の整数であり、qは0または1である。な

19

お、qが1の場合には R^a および R^b は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基を表し、qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

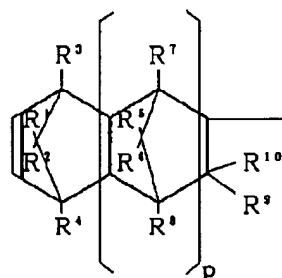
【0052】 $R^1 \sim R^{16}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられる。

【0053】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げ*



【0057】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式【I】において、 R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している脂環構造を形成している炭素原子である。

【0058】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このような※



【0060】式【II】中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2である。また $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0061】式【II】において、ハロゲン原子は上記式【I】におけるハロゲン原子と同じである。また脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられる。

【0062】脂環族炭化水素基としては、炭素原子数3

20

*られ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0054】これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式【I】において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。

【0055】ここで形成される単環または多環は、以下に例示される。

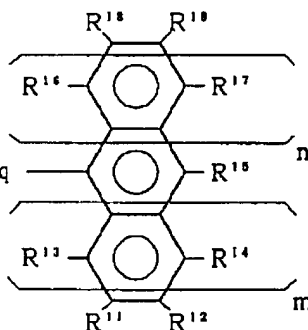
【0056】

【化10】

※アルキリデン基としては、通常炭素数2~20のアルキリデン基が挙げられ、具体的には、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0059】

【化11】



...【II】

~15の脂環族炭化水素基が挙げられ、具体的には、シクロヘキシル基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられ、これらの基は低級アルキル基を有していてもよい。

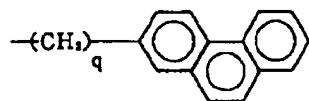
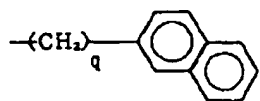
【0063】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基などが挙げられる。これらの基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0064】ここで、 R^9 および R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{19} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわ

21

ち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 および R^{13} が、または、 R^{10} および R^{11} が互いに共同して、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)またはプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0065】さらに、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳*



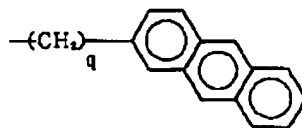
【0067】上記例示において、 q は式 [II] における q と同じ意味である。上記のような式 [I] または [I'] で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0

22

* 香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $n=m=0$ のとき R^{15} と R^{12} がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基を挙げることができる。

【0066】

【化12】



3.8.0^{12,16}] -5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体、ノナシクロ [10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ [10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体、1.4-メタノ-1.4.4a.9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1.4-メタノ-1.4.4a.5.10.10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。

【0068】以下により具体的に示す。

【0069】

【化13】

(13)

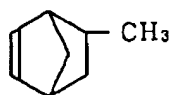
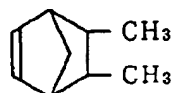
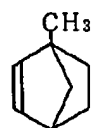
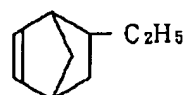
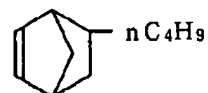
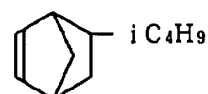
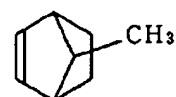
特開平6-41364

23

24



ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

6-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン5, 6-ジメチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン1-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン6-エチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン6-n-ブチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン6-イソブチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン7-メチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体 ;

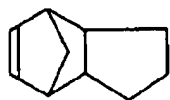
【0070】

【化14】

(14)

特開平6-41364

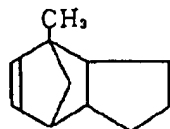
25



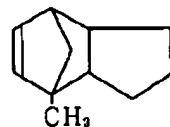
トリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

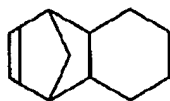
26



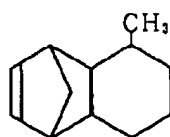
2-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン

5-メチルトリシクロ

[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体；

トリシクロ

[4.4.0.1^{2,9}]-3-ウンデセン

10-メチルトリシクロ

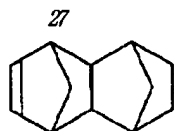
[4.4.0.1^{2,9}]-3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1^{2,9}]-3-ウンデセン誘導体；

【0071】

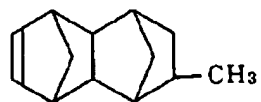
【化15】

(15)

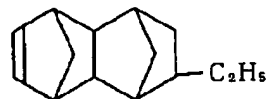
特開平6-41364



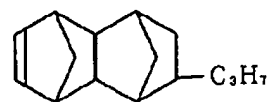
28
テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



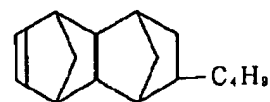
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



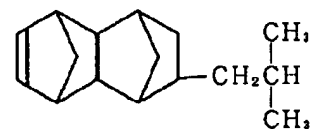
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



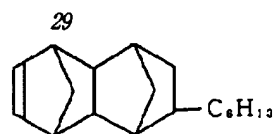
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



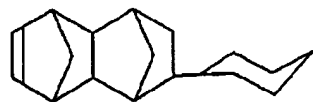
8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

【0072】

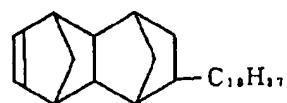
【化16】



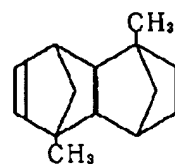
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

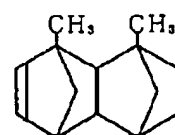
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

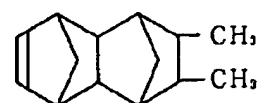
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

2,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8,9-ジメチルテトラシクロ

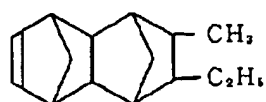
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0073】

【化17】

(17)

31

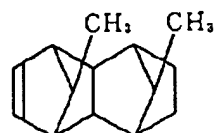


8-エチル-9-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン

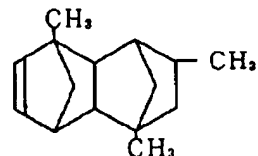
32



1,1,1,2-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

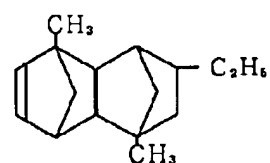
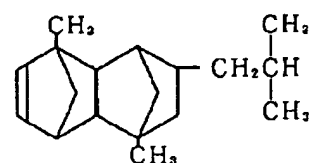
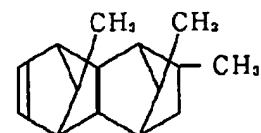
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン

2,7-ジメチル-9-エチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン9-イソブチル-2,7-ジメチル
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

9,1,1,1,2-トリメチルテトラシクロ

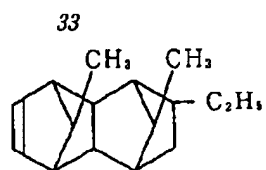
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]

-3-ドデセン

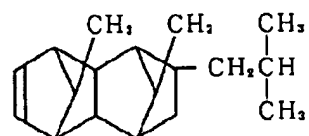
【0074】

30 【化18】

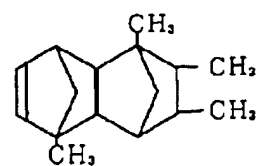
(18)



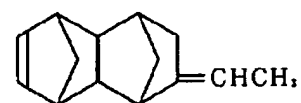
34
9-エチル-11,12-ジメチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



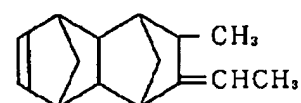
9-イソブチル-11,12-
ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



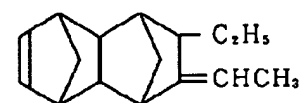
5,8,9,10-テトラメチル
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



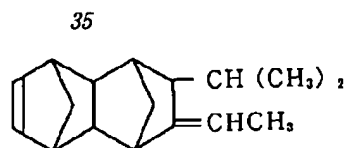
8-エチリデン-9-メチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



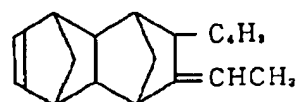
8-エチリデン-9-エチルテトラ
シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

【0075】

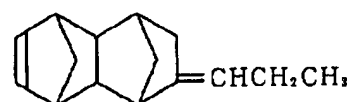
【化19】



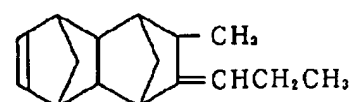
36
 8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



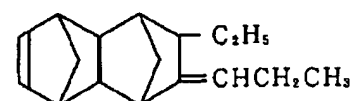
8-エチリデン-9-ブチルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



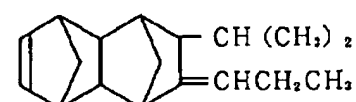
8-n-プロピリデンテトラシクロ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



8-n-プロピリデン
 -9-メチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



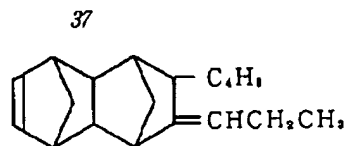
8-n-プロピリデン
 -9-エチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



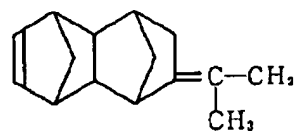
8-n-プロピリデン-9-イソプロピル
 テトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

【0076】

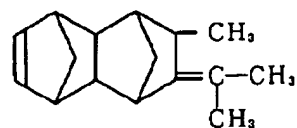
30 【化20】



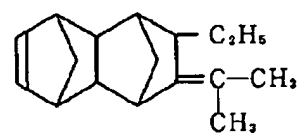
38
 8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



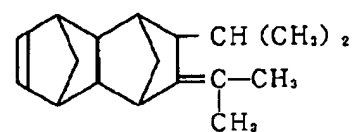
8-イソプロピリデンテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン



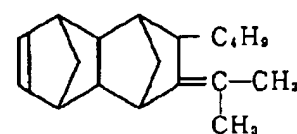
8-イソプロピリデン
 -9-メチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン
 -9-エチルテトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



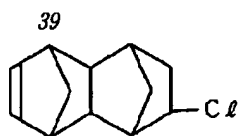
8-イソプロピリデン-9-イソプロピル
 テトラシクロ
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



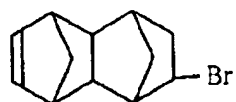
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ
 シクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
 -3-ドデセン

【0077】

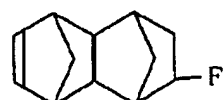
【化21】



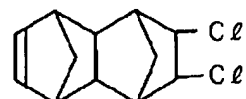
8-クロロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

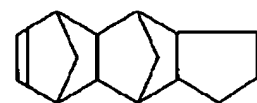
8-ブロモテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

8-フルオロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

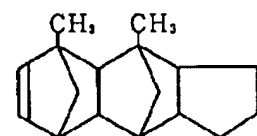
8, 9-ジクロロテトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセンなどのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体；

ペンタシクロ

[6. 5. 1. 1^{2,9}. 0^{3,7}. 0^{8,13}]

-4-ペンタデセン



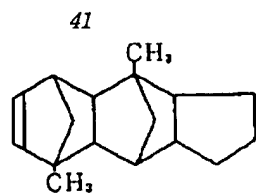
1, 3-ジメチルペンタシクロ

[6. 5. 1. 1^{2,9}. 0^{3,7}. 0^{8,13}]

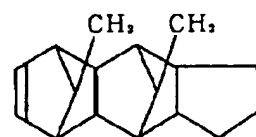
-4-ペンタデセン

【0078】

【化22】

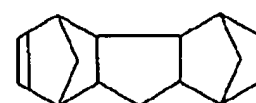


1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,4}.0^{2,7}.0^{8,12}]
-4-ペンタデセン

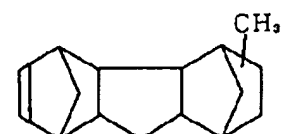


1,4,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,4}.0^{2,7}.0^{8,12}]
-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6.5.1.1^{3,4}.0^{2,7}.0^{8,12}] -4-ペンタデセン誘導体；

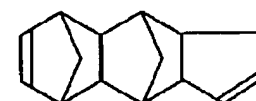


ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン



メチル置換ペンタシクロ
[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]
-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；

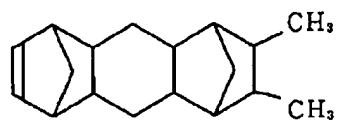
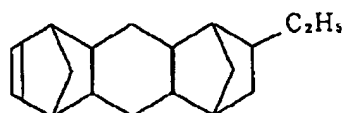
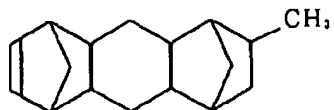
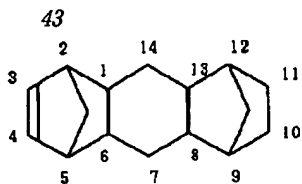


ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,4}.0^{2,7}.0^{8,12}]
-4,10-ペンタデカジエン

などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；

【0079】

30 【化23】



ペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{9, 12}, 0^{8, 13}]

-3-ヘキサデセン

11-メチルペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{9, 12}, 0^{8, 13}]

-3-ヘキサデセン

11-エチルペンタシクロ

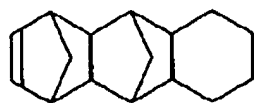
[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{9, 12}, 0^{8, 13}]

-3-ヘキサデセン

10, 11-ジメチルペンタシクロ

[8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{9, 12}, 0^{8, 13}]

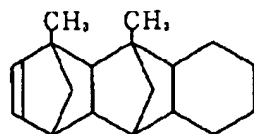
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{9, 12}, 0^{8, 13}] -3-ヘキサデセン誘導体:

ペンタシクロ

[6, 6, 1, 1^{3, 8}, 0^{2, 7}, 0^{9, 14}]

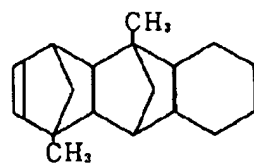
-4-ヘキサデセン



1, 3-ジメチルペンタシクロ

[6, 6, 1, 1^{3, 8}, 0^{2, 7}, 0^{9, 14}]

-4-ヘキサデセン



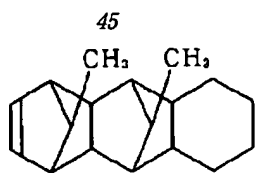
1, 6-ジメチルペンタシクロ

[6, 6, 1, 1^{3, 8}, 0^{2, 7}, 0^{9, 14}]

-4-ヘキサデセン

【0080】

【化24】



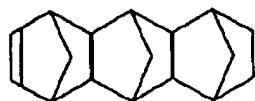
15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]

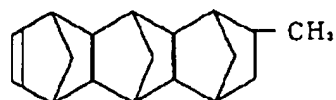
-4-ヘキサデセン

46

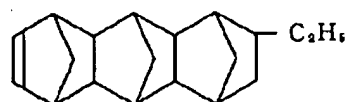
などのペンタシクロ [6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体;



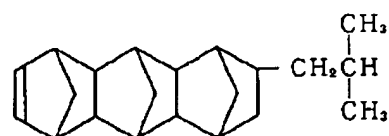
ヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

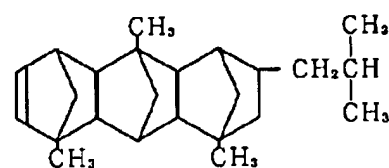
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

1,6,10-トリメチル-12-

イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.

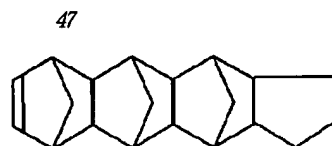
1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]

-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体;

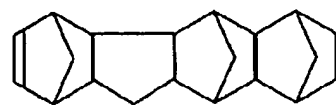
【0081】

【化25】

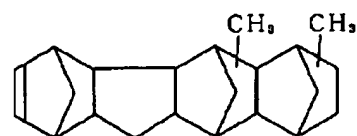


48
 ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,6}.
 1^{4,7}. 1^{10,17}. 0^{2,7}. 0^{12,15}]
 -5-エイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；



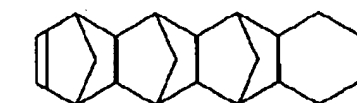
ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,6}.
 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}]
 -4-エイコセン



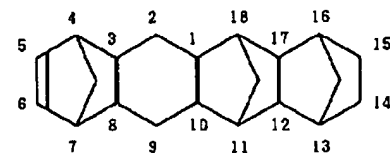
ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7.
 0. 1^{2,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}.
 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン

などのヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}]

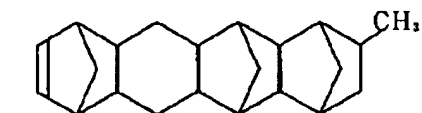
-4-エイコセン誘導体；



ヘプタシクロ
 [8. 8. 0. 1^{2,6}. 1^{4,7}.
 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]
 -5-ヘンエイコセン



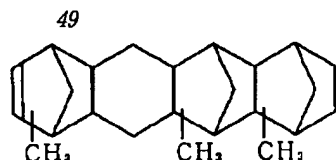
ヘプタシクロ
 [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
 1^{12,17}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]
 -5-ヘンエイコセン



15-メチルヘプタシクロ
 [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
 1^{12,17}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]
 -5-ヘンエイコセン

【0082】

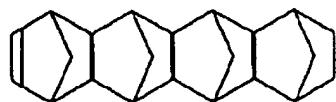
【化26】



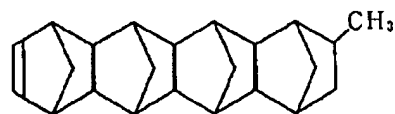
50

トリメチル置換ヘプタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]$
 -5-ヘンエイコセン

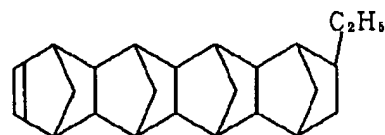
などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



オクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]$
 -5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]$
 -5-ドコセン



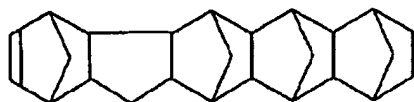
15-エチルオクタシクロ
 $[8, 8, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]$
 -5-ドコセン

などのオクタシクロ $[8, 8, 0, 1^{2, 9}, 1^{4, 7}, 1^{11, 18}, 1^{13, 16}, 0^{3, 8}, 0^{12, 17}]$

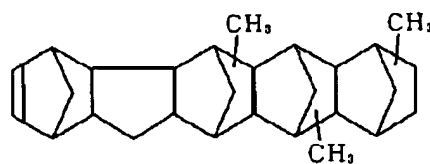
-5-ドコセン誘導体；

[0083]

* * 【化27】



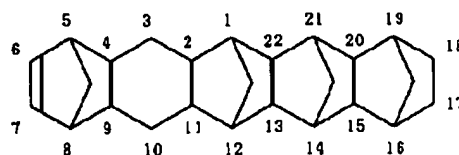
ノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4, 7}, 1^{13, 20}, 1^{15, 18}, 0^{2, 10}, 0^{3, 8}, 0^{12, 21}, 0^{14, 19}]$
 -5-ペンタコセン



トリメチル置換ノナシクロ
 $[10, 9, 1, 1^{4, 7}, 1^{13, 20}, 1^{15, 18}, 0^{2, 10}, 0^{3, 8}, 0^{12, 21}, 0^{14, 19}]$
 -5-ペンタコセン

などのノナシクロ $[10, 9, 1, 1^{4, 7}, 1^{13, 20}, 1^{15, 18}, 0^{2, 10}, 0^{3, 8}, 0^{12, 21}, 0^{14, 19}]$

-5-ペンタコセン誘導体；



ノナシクロ $[10, 10, 1, 1^{5, 8}, 1^{14, 21}, 1^{16, 19}, 0^{2, 11}, 0^{4, 9}, 0^{13, 22}, 0^{15, 20}]$
 -6-ヘキサコセン

などのノナシクロ $[10, 10, 1, 1^{5, 8}, 1^{14, 21}, 1^{16, 19}, 0^{2, 11}, 0^{4, 9}, 0^{13, 22}, 0^{15, 20}]$

-6-ヘキサコセン誘導体；

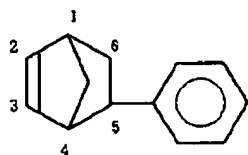
[0084]

50 【化28】

51

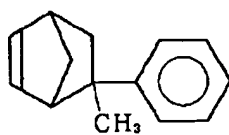
そしてさらには、

52



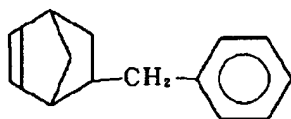
5-フェニル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



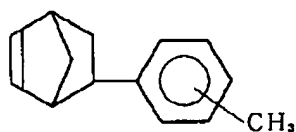
5-メチル-5-フェニル-

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



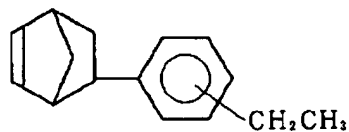
5-ベンジル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



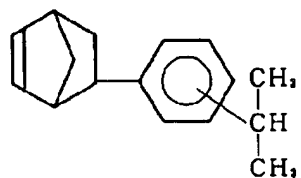
5-トリル-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

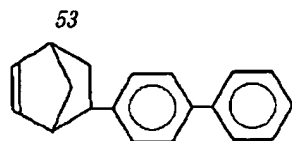


5-(イソプロピルフェニル)-

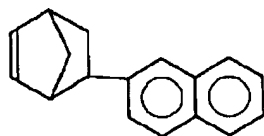
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

【0085】

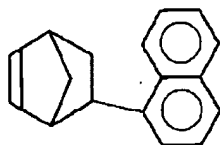
【化29】



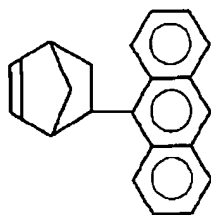
5-(ビフェニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(β -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

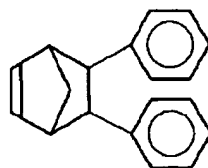


5-(α -ナフチル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



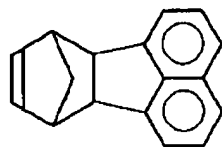
5-(アントラセニル)-ビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0086】

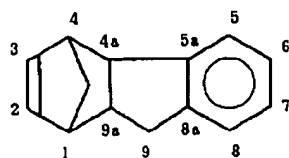


【化30】

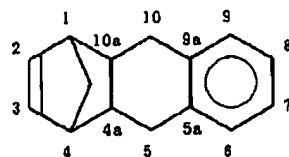
5,6-ジフェニルビシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



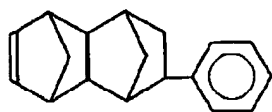
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-
テトラヒドロフルオレン



1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-
ヘキサヒドロアントラセン

【0087】

55



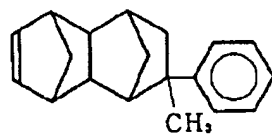
* * 【化31】

8-フェニルテトラシクロ

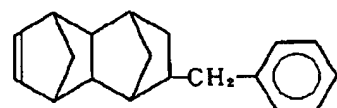
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセン

56



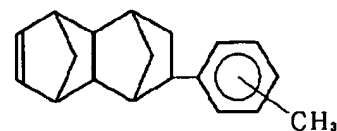
8-メチル-8-フェニル

-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-ベンジルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

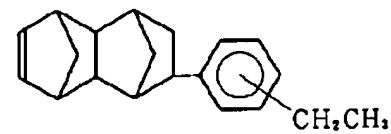
ドデセン



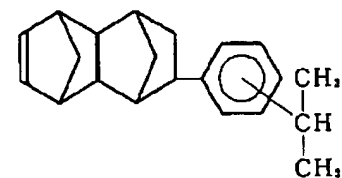
8-トリルテトラシクロ

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-

ドデセン



8-(エチルフェニル)-

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

8-(イソプロピルフェニル)

-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

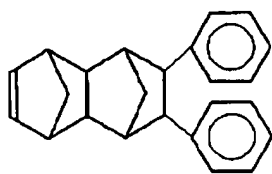
【0088】

【化32】

(30)

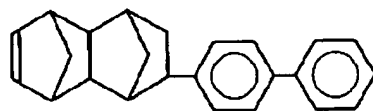
特開平6-41364

57

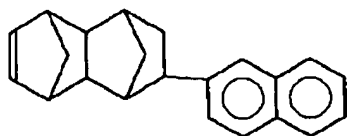


58

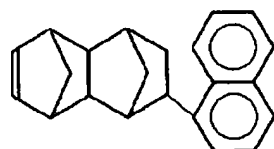
8,9-ジフェニル-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



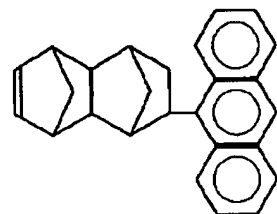
8-(ビフェニル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン



8-(α-ナフチル)-テトラ
シクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]
-3-ドデセン

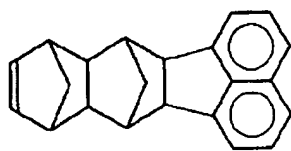


8-(アントラセニル)-
テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]-3-ドデセン

【0089】

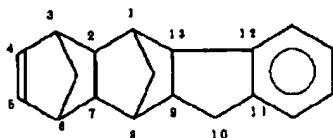
【化33】

59

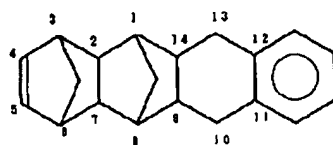


60

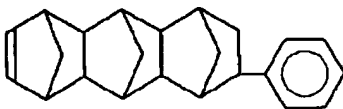
(シクロペンタジエン-
アセナフチレン付加物) に
シクロペンタジエンを
さらに付加した化合物



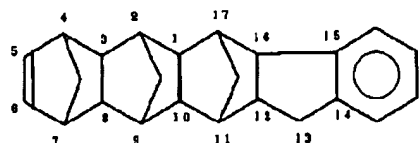
11,12-ベンゾペンタシクロ
[6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.1³]-4-
ペンタデセン



11,12-ベンゾペンタシクロ
[6.6.1.1³.6.0².7.0⁹.1⁴]-4-
ヘキサデセン



11-フェニルヘキサシクロ
[6.6.1.1³.6.1¹⁰.1².0².7.
.0⁹.1⁴]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾヘプタシクロ
[8.7.0.1².8.1⁴.7.1¹¹.1⁷.0³.8.
.0¹².1⁶]-5-エイコセン

【0090】上記のような一般式 [I] または [II] で表される環状オレフィン (b) は、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0091】これらの環状オレフィン (b) は、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

環状オレフィン系共重合体組成物 (C)

本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物 [C] は、上記のようなエラストマー成分 [A] と、該エラストマー成分 [A] の存在下で、炭素数2以上のα-オレフィン (a) と上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体成分 [B] とから形成されている。

【0092】この環状オレフィン系共重合体組成物 [C] では、炭化水素系エラストマー成分 [A] は、1~50重量%、好ましくは3~40重量%、さらに好ましくは8~40重量%、特に好ましくは10~30重量%の量で存在している。特に、炭化水素系エラストマー成分 [A] が環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] であって、かつ環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] が組成物中に8~40重量%、特に好ましくは10~30重量%の量で存在していると、環状オレフィン系共重合体組成物 [C] は透明性、耐衝撃性ともに

優れている。また、この環状オレフィン系共重合体組成物 [C] が、上記環状オレフィン系エラストマー成分 [A-1] を含んでいる場合には、この共重合体組成物 [C] から形成された2mm厚シートの光線透過率 (780nmで測定) は65%以上、好ましくは68%以上であり、耐衝撃性に加えて、透明性にも優れる。

【0093】このようにして得られる環状オレフィン系共重合体組成物 [C] は、上述のように重合可能な炭素・炭素二重結合を有する炭化水素系エラストマー成分 [A] と、該エラストマー成分 [A] の存在下、炭素数2以上のα-オレフィン (a) と環状オレフィン (b) とを共重合してなる環状オレフィン系共重合体成分 [B] とから形成されているが、炭化水素系エラストマー成分 [A] と、環状オレフィン系共重合体成分 [B] とは、少なくとも一部が化学的に結合していると考えられる。このことは、本発明に係る環状オレフィン系ランダム共重合体組成物 [C] が、上記炭化水素系エラストマー [A] の非存在下に、炭素数2以上のα-オレフィン (a) と環状オレフィン (b) とを共重合して得られる環状オレフィンランダム共重合体成分 [B] と、炭化水素系エラストマー成分 [A] とを単にブレンドしてなる環状オレフィン系共重合体組成物よりも、耐衝撃性に優れていることから示される。とくに、炭化水素系エラストマーが環状オレフィン系エラストマー [A-1] で

61

ある場合には、得られる組成物は透明性および耐衝撃性ともに優れている。このような本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物では、環状オレフィン共重合体成分[B]と炭化水素系エラストマー成分[A]との少なくとも一部が化学的に結合しているため、[A]相の[B]相への分散が良好となり、耐衝撃性および透明性の向上した共重合体を得られる。

【0094】本発明に係る上記環状オレフィン系共重合体組成物[C]における環状オレフィン系共重合体成分[B]では、該共重合体組成物の性質を損なわない範囲で炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)に加えて、上記式[I]あるいは[II]で表される環状オレフィン以外の環状オレフィン(他の環状オレフィン)を付加重合させることもできる。

【0095】また、ここで使用される「他の環状オレフィン」は、式[I]、[II]で表される環状オレフィンを除く、不飽和多環式炭化水素化合物を含む広い概念で示される。

【0096】より具体的には、他の環状オレフィンの例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどを挙げることができる。

【0097】本発明に係る環状オレフィン共重合体組成物[C]は、上記のような炭化水素系エラストマー成分[A]、好ましくは環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]の存在下に、(a)炭素数2以上の α -オレフィンと、(b)上記一般式[I]または[II]で表される環状オレフィンを、液相好ましくは炭化水素溶媒中で、共重合させて環状オレフィン系共重合体成分[B]を製造して得ることができ、得られる共重合体組成物[C]中に成分[A]が1~50重量%、好ましくは3~40重量%の量で存在するように共重合することによって製造することができる。

【0098】特に炭化水素系エラストマー[A]が環状オレフィン系エラストマー[A-1]である場合には、成分[A-1]は8~40重量%好ましくは10~35重量%の量で存在していることが望ましい。

【0099】上記のような炭化水素系エラストマー[A]を製造する際、および炭化水素系エラストマー[A]存在下での上記 α -オレフィン(a)と上記環状オレフィン(b)との共重合体を製造する際には、遷移金属系触媒が用いられ、具体的には、(i)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成される触媒、または(ii)周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物から形成される触媒が用いられる。

62

【0100】このような触媒(i)を形成する可溶性バナジウム化合物は、具体的には、下記一般式で表される。 $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$ または $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$ ただし式中、Rは炭化水素基であり、a、b、c、dはそれぞれ $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ を満たす。より具体的には、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O-isopropyl})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 VOBr_2 、 VCl_4 、 VOCl_2 、 $\text{VO}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 VOH などのバナジウム化合物が用いられる。

【0101】これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。また上記可溶性バナジウム化合物は、以下に示すような電子供与体を接触させて得られるこれらの電子供与体付加物として用いることもできる。

【0102】このような電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニウム類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、

安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類、無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン、酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類などを例示することができる。

【0103】可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を調製する際には、これら電子供与体を単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で、触媒(i)を形成する際に可溶性バナジウム化合物とともに用いられる有機アルミニウム化合物は、分子内に少なくとも1個のAl-C結合を有しており、たとえば、下記(a)および(b)式で表される。

【0104】(a) 一般式 $R^1_n \cdot Al(OR^2)_3 \cdot H_p \cdot X_q$

(ここで R^1 および R^2 は、通常炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子であり、mは $0 \leq m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である。)

【0105】(b) 一般式 $M^1 \cdot AlR^1_3$

(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0106】前記(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的に、次の化合物を例示することができる。

(1) 一般式 $R^1_n \cdot Al(OR^2)_3$

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。mは好ましくは $1.5 \leq m < 3$ の数である)。

(2) 一般式 $R^1_n \cdot AlX_{3-n}$

(ここで R^1 は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは $0 < m < 3$ の数である)。

(3) 一般式 $R^1_n \cdot AlH_{3-n}$

(ここで R^1 は前記と同じ。mは好ましくは $2 \leq m < 3$ の数である)。

(4) 一般式 $R^1_n \cdot Al(OR^2)_3 \cdot X_q$

(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。Xはハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である。)

【0107】このような(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、より具体的には、以下のような化合物を例示することができる。(1)で表される有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロベニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドおよび、 $R^1_n \cdot Al(OR^2)_3$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0108】(2)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0109】(3)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0110】(4)で表される有機アルミニウム化合物としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

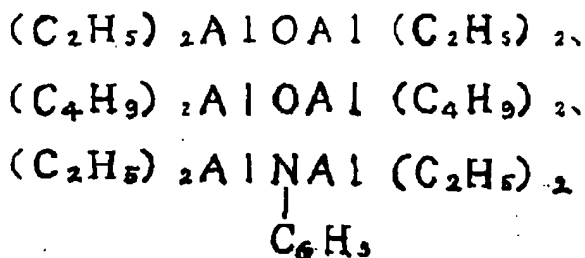
【0111】さらに上記一般式(a)で表される化合物に類似する化合物、たとえば酸素原子や窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として、具体的には、

【0112】

【化34】

65

66



【0113】などを例示することができる。また前記 (b) に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを例示することができる。

【0114】これらのうち、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物が好ましい。次に本発明で用いられる(ii) 周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物から形成される触媒について説明する。

【0115】このような周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物 (以下「成分 [a] 」と記載することがある。) としては、下記一般式 [a] で表される化合物を例示することができる。



上記一般式 [a] において、Mは周期律表第IVB族およびランタニドから選ばれる遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイッテルビウムであり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、これらのLのうち少なくとも1個の配位子Lは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lは炭素数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基である。) または水素原子であり、xは遷移金属の原子価である。

【0117】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、オクチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルヘキシルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基、エチルブチルシクロペンタジエニル基、エチルヘキ

シルシクロペンタジエニル基、メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0118】これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lは、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_3\text{R}^a$: ここで、 R^a はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子または水素原子である。

【0119】炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

【0120】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基などが挙げられる。

【0121】アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられる。スルホン酸含有基 ($-\text{SO}_3\text{R}^a$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

【0122】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記一般式 [a] で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 [a'] で表される。



(ただし、一般式 [a'] において、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまた

67

はイッテルビウムであり、 R^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子であり、 a は1以上の整数であり、 $a+b+c+d=4$ である。)本発明では上記一般式 $[a']$ において R^2 、 R^3 および R^4 のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 SO_3R または水素原子である。

【0124】以下にMがジルコニウムである遷移金属のメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェノキシモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(オクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(イ

68

ンデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルオクチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドエチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジフェニル

69

70

ジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジ
 コニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジ
 ルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エ
 チレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンス
 ルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウム
 ビス（p-トルエンシルホナト）、エチレンビス（インデ
 ニル）ジルコニウムビス（p-クロロベンゼンシルホナ
 ト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニ
 ル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シク
 ロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロ
 リド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチ
 ルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イ
 ソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニ
 ル）ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス（シ
 クロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコ
 ニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシ
 クロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジ
 ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデ
 ニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス
 （インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタン
 スルホナト）、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラ
 ヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 シリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジル
 コニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデ
 ニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレ
 ンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、など。

【0125】このような化合物のうち、下記の化合物が好ましく用いられる。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジメチルジルコニウム

ム、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチル
シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメ
チルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメ
チルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジク
ロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニ
ウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチル
10 シリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタ
ジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジ
フェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジク
ロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジ
ルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）
ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニ
ル）ジルコニウムジブロミド、ビス（シクロペンタジエ
ニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロ
ペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビ
20 ス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニ
ウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェ
ニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジ
エニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シク
ロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライ
ド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニ
ウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコ
ニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジル
コニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメ
トキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジル
30 コニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエ
ニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シ
クロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエン
スルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニ
ウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メ
チルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジ
クロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジ
ルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペン
タジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンス
ルホナト）、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジ
40 メチルジルコニウム、ビス（エチルシクロペンタジエ
ニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシ
クロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブ
ロビルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリ
ド、ビス（メチルブロビルシクロペンタジエニル）ジ
ルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエ
ニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシ
クロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メ
チルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス
50 （メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペン

71

ジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ヘキシルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド。

【0126】なお、上記遷移金属化合物の例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。また、プロピル、ブチルなどのアルキル基は、*n*-, *i*-, *sec*-, *tert*-などの異性体を含む。本発明では、上記のようなメタロセン化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属、ネオジム金属、サマリウム金属またはイッテルビウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0127】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物は炭化水素溶媒に希釈して用いられることが好ましい。

【0128】また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体化合物とともに用いることもできる。担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は、二種以上混合して用いることもできる。

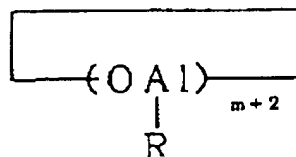
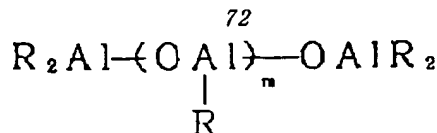
【0129】本発明では、メタロセン化合物として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコニウム化合物が好ましく用いられる。

【0130】次に本発明で触媒(ii)を形成する際に用いられる有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0131】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的に下記一般式で表される。

【0132】

【化35】



10

【0133】(上記一般式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、*m*は2以上、好ましくは5~40の整数である。)ここで、このアルミノオキサンは式 $(\text{OAl}(\text{R}^1))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式 $(\text{OAl}(\text{R}^2))$ で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位 [ここで、 R^1 および R^2 はRと同様の炭化水素基を例示することができ、 R^1 および R^2 は異なる基を表わす] からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

20

【0134】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって製造され、通常、芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

30

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水 (水、氷または水蒸気) を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

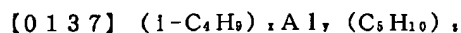
【0135】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。アルミノオキサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなど

50

73

のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどを挙げることができる。

【0136】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

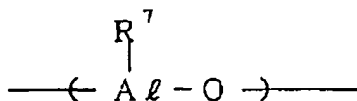
【0138】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。

【0139】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物では、該化合物を赤外分光法(IR)によって解析して、1220cm⁻¹付近における吸光度(D1220)と、1260cm⁻¹付近における吸光度(D1260)との比(D1260/D1220)が、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.04~0.07の範囲にあることが望ましい。

【0140】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式で表されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

【0141】

【化36】



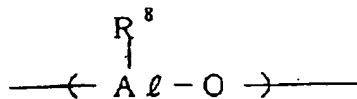
【0142】式中、R⁷は炭素数1~12の炭化水素基である。このような炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0143】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上記式で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位の他に、下記式で表わされるオキシアルミニウム単位を含有してよい。

【0144】

74

【化37】

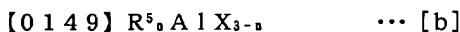


【0145】式中、R⁸は炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素原子である。また該R⁸および上記式中のR⁷は互いに異なる基を表わす。

【0146】オキシアルミニウム単位を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウム単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が望ましい。

【0147】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。また、有機アルミニウムオキシ化合物は、上述した担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0148】本発明において必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式[b]で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(ただし、一般式[b]において、R⁵は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)

上記一般式[b]において、R⁵は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0150】このような有機アルミニウム化合物として、具体的には以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルア

75

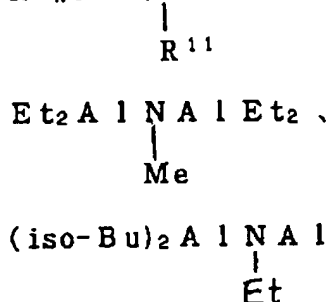
ルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0151】また有機アルミニウム化合物として、下記一般式〔b'〕で表される化合物を用いることもできる。



(ただし、一般式〔b'〕において、 R^5 は上記と同様であり、 Y は $-OR^6$ 基、 $-OSiR^7_3$ 基、 $-OAlR^8_2$ 基、 $-NR^9_2$ 基、 $-SiR^{10}_3$ 基または $-N(R^{11})AlR^{12}_2$ 基であり、 n は1~2であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^{12} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^9 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{10} および R^{11} はメチル基、エチル基な*

(VI) $R^5_n Al (N Al R^{12}_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、たとえば



【0153】上記一般式〔b〕および〔b'〕で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^5_n Al$ 、 $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ 、 $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げることができ、 R^5 がイソアルキル基であり、 $n=2$ のものが特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

【0154】本発明では、上記のような触媒(i)または(ii)を用いて、炭化水素系エラストマー成分〔A〕の存在下に、炭素数2以上の α -オレフィンと、上記式〔I〕または〔II〕で表される環状オレフィンとを、液相好ましくは炭化水素溶媒中で共重合させて環状オレフィン系共重合体成分〔B〕を製造している。

【0155】このような炭化水素溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素およびそのハロゲン誘導体、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素およびクロロベンゼンなどのハロゲン誘導体などが用いられる。また上記の共重合反応は、 α -オレフィ

76

*どである。)このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i) $R^5_n Al (OR^6)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^5_n Al (OSiR^7_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など、(iii) $R^5_n Al (OAlR^8_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Et_2 Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl(iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^5_n Al (NR^9_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $Me_2 Al NEt_2$ 、 $Et_2 Al NHMe$ 、 $Me_2 Al NHEt$ 、 $Et_2 Al N(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N(SiMe_3)_2$ など、(v) $R^5_n Al (SiR^{10}_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など、

【0152】

【化38】

【化38】

ンまたは環状オレフィン自体を炭化水素溶媒として用いて行うこともできる。これら溶媒は混合して用いてもよい。

【0156】本発明では、該共重合を上記炭化水素溶媒の共存下に行うことが好ましく、とくにこれらのうちでも、シクロヘキサン-ヘキサン、シクロヘキサン-ヘプタン、シクロヘキサン-ペンタン、トルエン-ヘキサン、トルエン-ヘプタン、トルエン-ペンタンなどの混合溶媒の共存下に行うことが好ましい。

【0157】共重合は、バッチ法、連続法いずれにおいても実施されるが、連続法で実施されることが好ましい。この際用いられる触媒の濃度は以下のとおりである。触媒(i)が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物は、重合容積1リットル当たり、通常、0.01~5ミリモル、好ましくは0.05~3ミリモルの量で、また、有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(Al/V)で、2以上、好ましくは2~50、さらに好ましくは3~20の量で供給される。また可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物(共重合が連続法で実施される場合には)の濃度

77

の10倍以下、好ましくは1〜7倍、さらに好ましくは1〜5倍の濃度で供給されることが望ましい。

【0158】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常、それぞれ液状の単量体および／または上述の炭化水素溶媒で希釈されて重合系に供給される。この際、該可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば50倍以下の任意の濃度に調製して重合系内に供給されることが望ましい。

【0159】触媒(ii)が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物は、重合容積1リットル当たり、通常約0.00005〜1.0ミリモル、好ましくは約0.0001〜0.3ミリモルの量で、有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子1モルに対して、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子が、通常約1〜10000モル、好ましくは10〜5000モルとなるような量で用いられる。

【0160】上記のような触媒(i)または(ii)の存在下に行なわれる共重合反応は、通常、温度が−50℃〜200℃、好ましくは−30℃〜150℃、さらに好ましくは−20℃〜100℃で、圧力が0を超えて〜50Kg/cm²、好ましくは0を超えて〜20Kg/cm²の条件下で行われる。また反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、用いられる単量体の種類、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分〜5時間、好ましくは10分〜3時間である。

【0161】上記共重合反応では、炭素数2以上のα-オレフィン(a)と、上記式[I]または[II]で表される環状オレフィン(b)とは、(a)/(b)モル比が10/90〜90/10、好ましくは10/90〜50/50であるような量で重合系に供給される。

【0162】さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。上記のようにして炭化水素系エラストマー成分[A](好ましくは環状オレフィン系エラストマー成分[A-1])の存在下に、炭素数2以上のα-オレフィン(a)と、一般式[I]または[II]で表される環状オレフィン式(b)を共重合させて環状オレフィン系共重合体成分[B]を製造すると、環状オレフィン系共重合体組成物[C]を含む溶液が得られる。このような溶液中に、環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、通常、10〜500g/リットル、好ましくは10〜300g/リットルの濃度で含まれている。この溶液は、常法によって処理され、環状オレフィン系共重合体組成物[C]が得られる。

【0163】本発明に係る環状オレフィン系共重合体組成物[C]を製造するには、より具体的には、すでに製造された炭化水素系エラストマー成分[A](好ましくは環状オレフィン系エラストマー成分[A-1])、た

78

たとえばエラストマーペレットあるいはペールを炭化水素溶媒に溶解し、この溶液中で炭素数2以上のα-オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してもよく、またまず上記のような炭化水素系エラストマー成分[A](好ましくは環状オレフィン系エラストマー成分[A-1])を製造し、その重合溶液中で炭素数2以上のα-オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してもよい。

【0164】本発明で提供される環状オレフィン系共重合体組成物[C]は、周知の方法によって成形加工される。たとえば、単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリー押出機、円錐型二本スクリー押出機、コニーダー、プラティファイケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリーレス押出機などにより押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形される。

【0165】また本発明の環状オレフィン系共重合体組成物[C]には、本発明の目的を損なわない範囲で、上記環状オレフィン系共重合体組成物[C]に衝撃強度をさらに向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0166】たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せ等を例示することができる。

【0167】本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせて用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリ

ンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部好ましくは0~5重量部さらに好ましくは0~2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルは環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部の量で用いられる。

【0168】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、環状オレフィン系ランダム共重合体組成物にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリ炭素数2以上の α -オレフィン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0169】

【発明の効果】本発明で得られる環状オレフィン系共重合体組成物は、重合可能な炭素・炭素二重結合を含有する炭化水素系エラストマー成分[A]と、該エラストマーの存在下、炭素数2以上の α -オレフィン(a)と環状オレフィン(b)とを共重合してなる環状オレフィン系共重合体成分[B]とからなっており、環状オレフィン系共重合体成分[B]と炭化水素系エラストマー成分[A]とは、少なくとも一部が化学的に結合している。このためこの環状オレフィン系共重合体組成物では、環状オレフィン共重合体[B]相とエラストマー[A]相の分散が良好となり、耐衝撃性が向上する。

【0170】特に、炭化水素系エラストマー成分[A]が、上記環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]である場合には、透明性および耐衝撃性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物が得られる。

【0171】

【実施例】以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0172】なお本発明における各種物性の測定方法及び評価結果を次に示す。

(1) 極限粘度 $[\eta]$

135℃、デカリン溶液(1g/リットル)中でウペロ一デ型粘度計を用いて測定した。

(2) ガラス転移点(Tg)

セイコー電子社製、DSC-220Cを用いて窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した。

(3) 軟化温度(TMA)

デュボン社製Thermo Mechanical Analyzerを用いて厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。すなわち、シート上に石英製針をのせ、荷重49gを付加し、5℃/分の速度で昇温して、石英製針がシートに0.635mm浸入した温度をTMAとした。

(4) ヨウ素価

IIS K3331に準じ、一塩化沃素法により測定した。

(5) MFR

ASTM D1238に準じ、260℃、2.16kg荷重下で測定した。

(6) 試験片の作成

東芝機械(株)製射出成形機IS50EPN及び所定の試験片金型を用い、以下の成形条件で成形した。試験片は成形後、室温で48時間放置したのち測定した。

(7) 曲げ試験

ASTM D790に準じて行なった。

【0173】試験片形状:5×1/2×1/8インチ、スパン間距離51mm

(8) Izod衝撃試験

ASTM D256に準じて測定した。

【0174】試験片形状:5/2×1/8×1/2インチ(ノッチ付き)

試験温度:23℃

(9) 光線透過率

島津製作所製、分光光度計MPS-2000を用い、厚さ2mmのプレスシートをサンプルとして測定した可視スペクトルの波長780nmにおける透過率を光線透過率とした。

【0175】

【実施例1】攪拌翼を備えた1リットルのガラス製重合器を用いて、重合可能な二重結合を有する炭化水素系エラストマー存在下での、エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下TCDと略す)との共重合を次の方法により連続的に行なった。

【0176】重合器上部からエチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体($[\eta]=2.2$ dl/g、ヨウ素価13.0、Tg -41℃)のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのエチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体濃度が1.2グラム/リットルとなるように0.5リットル/時間の量で連続的に供給した。またTCDのシクロヘキサン溶液を、重合器内でのTCD濃度が65.7グラム/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、VO(O₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間

(この時の供給バナジウム濃度は重合器中のバナジウム濃度の2.86倍である)の量で、エチルアルミニウムセスキクロリド($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$)のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にパブリック管を用いてエチレンを30.0リットル/時間、窒素を7.0リットル/時間、水素を3.0リットル/時間の量で供給した。

【0177】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって生成する、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体を含有するエチレン・TCD共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜きだした重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール(1:1)混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモミキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0178】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させた後、固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在するTCDを抽出するため洗浄した固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで24時間乾燥した。

【0179】以上のようにして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を、80.2g/時間、すなわち40.1g/リットルの量で得た。得られた共重合体組成物中に含まれる[A]成分の割合は、3.0重量%であった。得られた共重合体組成物は、260℃、2.16kg荷重下で測定したMFRが8.0g/10分であった。

【0180】曲げ試験、衝撃強度試験、TMA軟化試験の評価結果を含め、得られた結果を表2に示す。

【0181】

【実施例2～3】表1に示すように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0182】得られた結果を表2に示す。

【0183】

【比較例1～3】表1に示すように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分とエチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物(比較例1、2)、およびエチレン・TCD共重合体(比較例3)を製造した。

【0184】得られた結果を表2に示す。用いるエラストマーのヨウ素価が本発明の範囲から大きい方向にはずれると、得られる共重合体組成物はゲルを含むようになり、成形不能となった(比較例1)。共重合体中のエラストマーの含有量が、本発明の範囲からはずれて多いと、耐熱性(TMA軟化温度)が著しく低下することが明らかとなった(比較例2)。

【0185】また[A]成分を使用しない場合は、衝撃強度が低いことがわかった(比較例3)。

【0186】

【実施例4および比較例4】表1に示すように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分とエチレン・ノルボルネン共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物(実施例4)、およびエチレン・ノルボルネン二元共重合体(比較例4)を製造した。

【0187】得られた結果を表2に示す。TCD系の代わりにノルボルネンを用いても、TCD系と同等の衝撃改良効果があることが明らかとなった。

【0188】

【実施例5および比較例5】表1に示すように条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物(実施例5)、およびエチレン・TCD共重合体(比較例5)を製造した。

【0189】得られた結果を表2に示す。TCD含量の高くなる条件で製造した共重合体も、同等の衝撃改良効果を示すことがわかった。

【0190】

【実施例6～9】表1に示すように条件を変更した以外は実施例1と同様にして、重合性二重結合含有炭化水素系エラストマー成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0191】種々のエラストマーを用いた場合、いずれも高い衝撃改良効果を示した。なお、実施例8で得られた組成物の光線透過率は、71%で高い透明性を示した。

【0192】

【実施例10および比較例6】触媒としてエチレンビスインデンル-ジルコニウム-ジクロリド $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 、重合系内濃度:0.2ミリモル/リットルとメチルアルミノキサン[MAO、重合系内A1濃度:20.0ミ

リモル／リットル]とを用い、また表1に示す条件に変更した以外は実施例1と同様にして、エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物（実施例10）、およびエチレン・TCD二元共重合体（比較例6）を製造した。

【0193】得られた結果を表2に示す。ここにおいても、エラストマーの存在下で共重合を行なうことによる耐衝撃性改良の効果が明らかとなった。

【0194】

【表1】

| 表1 (1) | [A]成分を構成するモノマーの種類 | [A]成分 | | | 環状オレフィン | | ガス供給量 (l/hr) | | |
|--------|--|----------|-------------|-------------------|---------|-----------|--------------|----------------|----------------|
| | | T g (°C) | ヨウ素価 (dl/g) | [η] (dl/g) | 種類 | 供給量 (g/l) | エチレン | N ₂ | H ₂ |
| 実施例1 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 1.2 | TCD | 65.7 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例2 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 4.0 | TCD | 59.1 | 27.0 | 10.3 2.7 |
| 実施例3 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -38 | 25.2 | 3.7 | 2.0 | TCD | 33.9 | 15.0 | 23.5 1.5 |
| 実施例4 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 3.0 | TCD | 34.5 | 27.0 | 10.3 2.7 |
| 実施例5 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 3.0 | TCD | 90.0 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例6 | プロピレン・エチレン・1,9-アカジエン | -34 | 14.3 | 4.1 | 2.0 | TCD | 59.1 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例7 | プロピレン・エチレン・ブテン-1 | -28 | 14.1 | 1.9 | 2.0 | TCD | 59.1 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例8 | エチレン・TCD・テトラシクロ-[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,18}] | 5 | 9.1 | 1.3 | 4.0 | TCD | 59.1 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例9 | 3,8-ジメチルノルボルネン・1,9-アカジエン | -40 | 12.0 | 3.5 | 2.0 | TCD | 59.1 | 30.0 | 7.0 3.0 |
| 実施例10 | エチレン・プロピレン・ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 4.0 | TCD | 59.1 | 30.0 | 0 0 |

【0195】

【表2】

表1 (2)

| | [A]成分を構成する モノマーの種類 | [A]成分 | | | 環状オレフィン | | ガス供給量 (l/hr) | | |
|-------|--------------------------|-------------|----------------|----------------------|--------------|-------|--------------|------|----------------|
| | | T g (°C) | ヨウ素価 (dl/g) | [η] (dl/g) | 供給量 (g/l) | 種類 | 供給量 (g/l) | エチレン | N ₂ |
| 比較例 1 | エチレン・プロピレン・ ビニルノルボルネン | -31 | 33.0 | 2.2 | 1.2 | TCD | 30.5 | 13.5 | 25.1 |
| 比較例 2 | エチレン・プロピレン・ ビニルノルボルネン | -41 | 13.0 | 2.2 | 24.0 | TCD | 29.6 | 13.5 | 25.1 |
| 比較例 3 | 使用せず | - | - | - | - | TCD | 65.7 | 30.0 | 7.0 |
| 比較例 4 | 使用せず | - | - | - | - | ノボルネン | 38.5 | 30.0 | 7.0 |
| 比較例 5 | 使用せず | - | - | - | - | TCD | 90.0 | 30.0 | 7.0 |
| 比較例 6 | 使用せず | - | - | - | - | TCD | 65.7 | 30.0 | 0 |

(44)

10

20

30

特開平6-41364

86

【0196】
【表3】

【0197】
【表4】

表2(1)

| 実施例 | 収量 (g/l) (ポリマー濃度) | ポリマー中の[A]成分の 割合 (wt%) | MFR (g/10min) | FM (kg/cm ²) | Izod (kg·cm/cm) (23℃、ノッチ有り) | TMA (℃) |
|-------|----------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------|
| 実施例1 | 40.1 | 3.0 | 8.0 | 31800 | 2.1 | 149 |
| 実施例2 | 39.4 | 10.2 | 6.7 | 26500 | 11.6 | 141 |
| 実施例3 | 21.1 | 9.5 | 9.0 | 27000 | 10.8 | 143 |
| 実施例4 | 29.6 | 10.1 | 5.4 | 21300 | 12.1 | 89 |
| 実施例5 | 36.0 | 8.3 | 6.3 | 26300 | 10.9 | 153 |
| 実施例6 | 19.1 | 10.5 | 9.1 | 27000 | 10.0 | 143 |
| 実施例7 | 18.7 | 10.7 | 10.2 | 27100 | 9.8 | 144 |
| 実施例8 | 41.5 | 9.6 | 8.0 | 28100 | 9.1 | 144 |
| 実施例9 | 23.3 | 8.6 | 9.9 | 26900 | 10.1 | 143 |
| 実施例10 | 20.1 | 19.9 | 3.2 | 20900 | 50.1 | 125 |

(45)

特開平6-41364

| 表 2 (2) | 収 量 (g/l) (ポリマー濃度) | 6リットル中の[A]成分の 割合 (wt%) | MFR (g/10min) | PM (kg/cm ²) | I z o d (kg·cm/cm) (23℃、17分間) | TMA (℃) |
|---------|-----------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------|
| 比較例1 | 19.8 | 10.1 | 測定不能 (0.01以下) | | | |
| 比較例2 | 38.3 | 62.7 | 0.3 | 4200 | N.B.* | 室温以下 |
| 比較例3 | 41.8 | 0 | 9.0 | 33500 | 1.0 | 151 |
| 比較例4 | 29.5 | 0 | 13.2 | 28000 | 1.2 | 103 |
| 比較例5 | 33.8 | 0 | 5.8 | 35300 | 1.1 | 163 |
| 比較例6 | 15.1 | 0 | 4.5 | 33800 | 1.0 | 152 |

* 破断せず

【0198】(環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]の製造例) 攪拌翼を備えた1リットルのガラス製重合器を用いて、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]を以下のように合成した。

【0199】攪拌装置を備えた内容積1リットルのガラス製重合器に、重合器上部からノルボルネン(以下NBと略す)および5-ビニル-2-ノルボルネン(以下VNB)のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのNB濃度が6.2g/リットルおよびVNB濃度が2.0g/リットルとなるように0.4リットル/時間、シクロヘキサンを0.5リットル/時間、また触媒としてVO(OC₂H₅)C₁₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間(この時の供給バナジウム濃度の

2.86倍である)、イソブチルアルミニウムセスキクロリド(A₁(C₄H₉)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを30.0リットル/時間、窒素を10.0リットル/時間、水素を0.2リットル/時間の量で供給した。

【0200】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行った。上記共重合反応によって生成する、エチレン・NB・VNB共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、少量のメチルアルコールを添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水槽へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液相を精製分離した。重合溶液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させた後、固体部を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄し、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0201】以上のようにして、エチレン・NB・VNB共重合体を25.4g/時、すなわち12.7g/リットルの量で得た。得られた共重合体中のエチレンおよびNB含量はそれぞれ86.2モル%、12.4モル%、極限粘度[η]は2.02dl/g、DSC法によるガラス転移温度T_gは-5.8℃、ヨウ素価は13.2g-ヨウ素/100g-重合体であった。なお別途本重合反応で得られた重合溶液に無水硫酸マグネシウムを重合溶液1リットルに対して10g加えて振盪し、重合溶液中に含まれる水を除去する操作を行い、実施例11の重合反応に供した。

【0202】

【実施例11】攪拌翼を備えた2リットルのガラス製重合器を用いて、重合可能な炭素・炭素二重結合を有する環状オレフィン系エラストマー成分[A-1]存在下での、エチレンとテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(以下TCDと略す)との共重合を次の方法により連続的に行なった。

【0203】重合器上部から上記エラストマー成分[A-1]の製造例で得られたエチレン・ノルボルネン(NB)・ビニルノルボルネン(VNB)共重合体([η]=2.02dl/g、ヨウ素価13.2、T_g-5.8℃)のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのエチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体濃度が6.9グラム/リットルとなるように0.5リットル/時間の量で連続的に供給した。またTCDのシクロヘキサン

溶液を、重合器内でのTCD濃度が60.0グラム/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、VO(C₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように0.7リットル/時間(この時の供給バナジウム濃度は重合器中のバナジウム濃度の2.86倍である)の量で、イソブチルアルミニウムセスキクロリド(AI(C₄H₉)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるように0.4リットル/時間の量で、それぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを30.6リットル/時間、窒素を40.6リットル/時間、水素を0.85リットル/時間の量で供給した。

【0204】重合器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行なった。上記共重合反応によって、エチレン・ノルボルネン(NB)・ビニルノルボルネン(VNB)共重合体成分とエチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物の溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、少量のメタノールを添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と上記溶液(重合液)とを1:1の割合でホモキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行ない、重合液相を精製分離した。

【0205】ついで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させた後、固体部をろ過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在するTCDを抽出するため洗浄した固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行なった。抽出処理後、固体部をろ過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0206】以上のようにして、エチレン・ノルボルネン(NB)・ビニルノルボルネン(VNB)共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物[C]を、51.6g/時間、すなわち25.8g/リットルの量で得た。得られた共重合体組成物[C]中に含まれる[A-1]成分の割合は、26.7重量%であった。得られた共重合体組成物[C]は、260℃、2.16kg荷重下で測定したMFRが3.0g/10分であった。また[C]成分のTgは142℃であった。

【0207】得られた結果を表3に示す。

【0208】

【実施例12~13および比較例7】表3に示すように環状オレフィン系エラストマーのヨウ素価を変更した以外は、実施例11と同様にして、エチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0209】用いるエラストマーのヨウ素価が本発明の範囲から高い方向に外れると、MFRが極端に小さくなり測定不能(成形できない)となることが明らかとなった。

【0210】

【実施例14~15】表3に示すように環状オレフィン系エラストマー含量を変更した以外は、実施例11と同様にして、エチレン・ノルボルネン・ビニルノルボルネン共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0211】得られた結果を表3に示す。

【0212】

【実施例16】エラストマーを表3に示すようなエチレン・NB・1,9-デカジエン共重合体に変更した以外は実施例11と同様にして環状オレフィン系エラストマー成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を合成した。

【0213】得られた結果を表3に示す。

【0214】

【実施例17】エラストマーを表3に示すようなエチレン・TCD・VNB共重合体に変更した以外は実施例11と同様にして環状オレフィン系エラストマー成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を合成した。

【0215】得られた結果を表3に示す。

【0216】

【実施例18】表3に示すように条件を変更した以外は実施例11と同様にして、重合性炭素・炭素二重結合含有環状オレフィン系エラストマー成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0217】得られた結果を表3に示す。

【0218】

【比較例8】表3に示すように用いる環状オレフィン系エラストマーのNB含量およびTgを変更した以外は、実施例11と同様にして、エチレン・NB・VNB共重合体成分と、エチレン・TCD共重合体成分とからなる環状オレフィン系共重合体組成物を製造した。

【0219】得られた結果を表3に示す。用いるエラストマーのTgが本発明の範囲から外れると、Iz衝撃強度が発現しなかったりすることが明らかとなった。

表 3

| 実施例 | エラストマー成分 [A-1] | | | [A-1] 成分存在下でのB成分合成条件*1 | | | 生成共重合体物性 | | | | |
|-------|----------------|---------------------------|----------------------|------------------------|----------|--------------|-----------|------------------------|--------------------------------------|-----------|-------------|
| | エラストマー種類 | [η] N B Tg 含量 (dl/g) (°C) | ヨウ素価 (g-ヨウ素/100g重合体) | 種別 | 濃度 (g/l) | エチレン量 (g/時間) | 添加量 (g/l) | [A-1] 含量 Tg (重量%) (°C) | [B] の I ₂ 衝撃強度 (kg・cm/cm) | 光線透過率 (%) | MFR (g/10分) |
| 実施例11 | エチレン・VB・VNB | 2.02 12.4 -5.8 | 13.2 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 26.7 142 | 51 | 87 | 1.8 |
| 実施例12 | エチレン・VB・VNB | 2.11 13.0 -7.8 | 2.2 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 26.3 141 | 35 | 71 | 4.3 |
| 実施例13 | エチレン・VB・VNB | 2.07 12.5 -6.0 | 6.1 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 25.8 143 | 41 | 81 | 2.1 |
| 実施例14 | エチレン・VB・VNB | 2.02 12.4 -5.8 | 13.2 | TCD | 60.0 | 30.6 | 3.5 | 13.8 143 | 9 | 88 | 4.1 |
| 実施例15 | エチレン・VB・VNB | 2.02 12.4 -5.8 | 13.2 | TCD | 60.0 | 30.6 | 8.7 | 36.8 140 | 61 | 70 | 1.4 |
| 実施例16 | エチレン・VB・1.9-DD | 2.11 13.2 -5.8 | 5.9 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 26.5 141 | 13 | 70 | 2.2 |
| 実施例17 | エチレン・TCD・VNB | 1.98 7.4 ±2 4.0 | 6.1 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 26.5 142 | 12 | 71 | 2.1 |
| 実施例18 | エチレン・VB・VNB | 2.02 12.4 -5.8 | 13.2 | TCD | 60.0 | 30.0 | 9.6 | 25.8 111 | 48 | 86 | 3.0 |
| 比較例7 | エチレン・VB・VNB | 2.15 12.4 -8.0 | 32.6 | TCD | 60.0 | 30.0 | 6.9 | 25.8 141 | 3 | 89 | 測定不能*3 |
| 比較例8 | エチレン・VB・VNB | 2.11 21.1 17.8 | 12.3 | TCD | 60.0 | 30.6 | 6.9 | 26.4 144 | 1 | 84 | 0.9 |

*1: 窒素供給量=40.6g/時間、水素供給量=0.85g/時間、実施例18のみ窒素供給量=7.0g/時間、水素供給量=3.0g/時間

*2: TCD含量

*3: 0.01以下測定できず。

フロントページの続き

(72)発明者 高 田 敏 正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内